

2. UTTAKSPRØVE



til den

43. Internasjonale Kjemiolympiaden 2011

i Ankara, Tyrkia

2011 Ankara, TURKEY



Dag: Onsdag 12. januar 2011

Varighet: 180 minutter.

Hjelpemidler: Lommeregner og "Tabeller og formler i kjemi".

Maksimal poengsum: 100 poeng.

Oppgavesettet er på **10** sider (inklusive forside og svarark)
og har **9** oppgaver:

Øverst på besvarelsen må du skrive *skole, navn, fødselsdato, hjemmeadresse, e-postadresse og mobilnummer*, slik at vi kan kontakte deg dersom du kvalifiserer deg til finaleuka.

Besvarelsen føres på egne ark. Du kan beholde oppgaveheftet.

Følg oss på www.kjemiolympiaden.no og på Facebook: [Kjemi-OL](#)
Resultater legges ut her når de er klare

Oppgave 1 (20 poeng, 2 poeng per deloppgave)

Hvert av spørsmålene i denne oppgaven skal besvares ved å angi bokstavkoden til det alternativet som er korrekt. *Kun ett svar* er korrekt for hvert spørsmål.

- 1) Du har en 0,10 M eddiksyreløsning med pH 4,74. Hvilke av følgende påstander er ikke riktig?
- A) Løsningen er en buffer.
 - B) Tilsetning av lut fører til at mer eddiksyre protolyserer til acetat.
 - C) En fortynning av løsningen til 0,05 M fører til en økning av pH.
 - D) Tilsetning av litt saltsyre fører til at pH synker litt.
- 2) Du har følgende likevekt: $\text{AgCl(s)} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag(NH}_3)_2^+ + \text{Cl}^-$. Hvilke av følgende påstander er ikke riktig? (Se bort fra volumendringer)
- A) Tilsetning av AgCl forskyver likevekten mot høyre.
 - B) Tilsetning av NaCl forskyver likevekten mot venstre.
 - C) Tilsetning av eddiksyre forskyver likevekten mot venstre.
 - D) Tilsetning av NaNO_3 påvirker ikke likevekten.
- 3) Hva er protolysegraden til hydrogenfluoridsyre dersom pH = 2,0 i løsningen (bruk $K_a = 6,3 \cdot 10^{-4}$) ?
- A) 3,15 %
 - B) 5,9 %
 - C) 6,3 %
 - D) 12,6%
- 4) Syrestyrken øker i følgende rekke:

eddiksyre < kloreddiksyre < dikloreddiksyre < trikloreddiksyre

fordi klor er elektronegativt og dermed virker stabiliserende på den negative ladningen på anionet som dannes når syren protolyserer. Bruk dette prinsippet til å rangere følgende molekyler etter økende syrestyrke (fra minst sur til mest sur)

A: Fenol **B:** Benzosyre **C:** 2-klorfenol **D:** Dikloreddiksyre

- A) D < B < C < A
- B) B < A < C < D
- C) C < A < D < B
- D) A < C < B < D

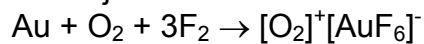
5) Hvilken av følgende reduksjonsreaksjoner vil ha et reduksjonspotensiale som er pH avhengig?

- A) $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$
- B) $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}$
- C) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$
- D) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$

6) I hvilken av følgende redokspar blir metallet redusert?

- A) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$
- B) $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$
- C) $\text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{MnO}_4^-$
- D) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$

7) Gitt reaksjonen:



Hvilket av utsagnene under er korrekt?

- A) Au blir oksidert, O blir oksidert, F blir redusert
- B) Au blir redusert, O blir oksidert, F blir redusert
- C) Au blir oksidert, O blir uendert, F blir redusert
- D) Au blir redusert, O blir oksidert, F blir oksidert

8) Den konjugerte syren til NH_2^- er

- A) NH_3
- B) NH_4OH
- C) NH_4^+
- D) N_2H_4

9) Hvilken gruppe stoffer har vanligvis lavest smeltetemperatur?

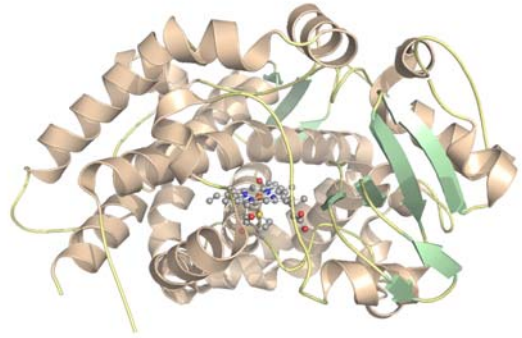
- A) Ioniske forbindelser
- B) Metaller
- C) Nettverksforbindelser
- D) Molekyler

10) Hvilket av følgende salter er mest løselig i en sterk syre?

- A) PbF_2
- B) PbCl_2
- C) PbBr_2
- D) PbI_2

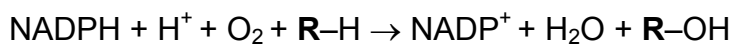
Oppgave 2 (11 poeng)

Cytokrom P450 er en gruppe enzymer i kroppen som blant annet omdanner og aktiverer legemidler i leveren. Et av disse enzymene, cytokrom P450-3A4, står for omdannelsen av 50% av legemidlene på markedet. Enzymet benytter oksygen og elektroner fra kroppens elektrondonor NADPH (Nikotinamid-adenin-dinukleotid-fosfat) til å hydroksylere legemidlet.



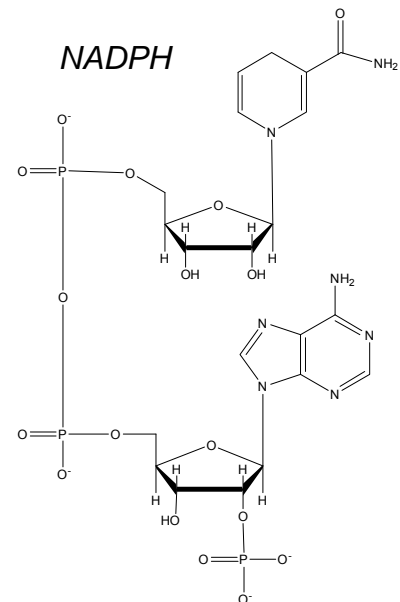
Figur som viser 3D strukturen til enzymet. Heliksene (lys brun) viser hvordan polypeptidryggraden i molekylet buker seg.

Reaksjonen kan oppsummeres i følgende likning:

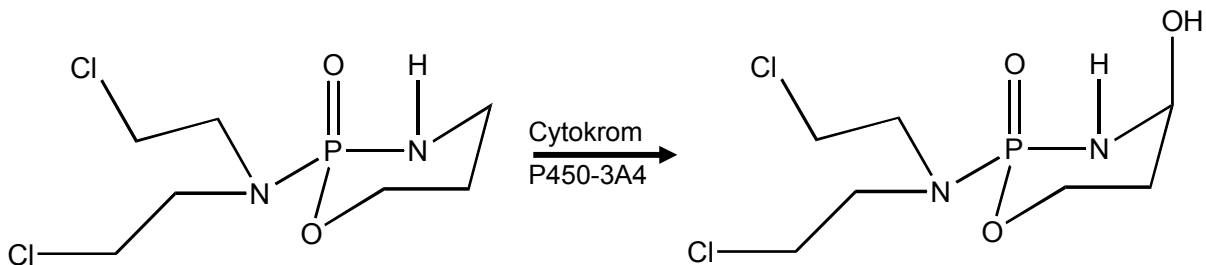


(hvor **R** = resten av legemiddelmolekylet)

- NADPH avgir også et proton i elektronoverføringen. Hvor mange elektroner avgir NADPH? Skriv halvreaksjonen for NADPH / NADP⁺.
- Du finner tre typer byggesteiner i NADPH som også DNA/RNA er bygget opp av. Hvilke typer forbindelser er dette? Angi disse på en skisse av NADPH.
- Standard reduksjonspotensialet til NADP⁺/NADPH er -0,32 V. Vil NADPH da kunne bli oksidert av oksygen?



Et legemiddel som hydroksyleres av cytokrom P450-3A4 er det sennepsgasslignende preparat cyklofosfamid (Sendoxan®) som brukes mot både kreft og revmatiske lidelser. Denne reaksjonen er vist i følgende figur:



- Kan massespektrometri benyttes til å fastlå at cyklofosfamid er blitt hydroksylert i en prøve? I så fall hvorfor/hvorfor ikke?
- Hvor mange mol cyklofosfamid vil en dose på 500 mg inneholde?

Oppgave 3 (10 poeng)

Det finnes mer enn 30 isomerer med summeformel C_4H_8O .

- Tegn én av isomerene som reagerer med 2,4-di.
- Tegn én av isomerene som kan oksideres med kromsyrereagens.
- Tegn én av isomerene som kan avfarge en bromløsning.
- Tegn én av isomerene som i 1H -NMR har et signal med integral som tilsvarer 3 protoner.
- Tegn én av isomerene som inneholder minst ett kiralt senter og marker det kirale sentret på tegningen.
- Tegn én av isomerene som kan ha cis/trans-isomeri, og forklar om du har tegnet cis- eller trans-formen.

En forbindelse **A** har summeformel C_4H_8O . Den reagerer ikke med 2,4-di; den kan ikke oksideres med dikromat; den kan ikke avfarge bromvann; den gir ingen signaler for 3 protoner i 1H -NMR; den inneholder ingen kirale sentra; og molekylet har ikke cis/trans-isomeri.

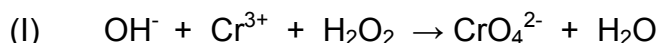
- Tegn strukturformel for forbindelsen **A**.

Oppgave 4 (15 poeng)

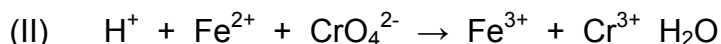
En legering inneholder sølv, kobber og krom. 1,500 g av legeringen løses og løsningen inneholder Ag^+ , Cu^{2+} og Cr^{3+} -ioner. Denne løsningen fortynnes til 0,500 L. Det gjøres to forsøk med løsningen.

I første forsøk undersøkes 50,0 mL av løsningen på følgende måte:

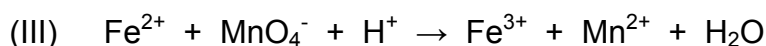
Først fjernes sølv- og kobberioner, deretter oksideres krom etter følgende ubalanserte reaksjonsligning:



Deretter tilsettes 25,00 mL av en 0,100 mol/L Fe^{2+} -løsning. Følgende reaksjon (ubalansert) finner da sted:



Overskuddet av Fe^{2+} -ioner titreres med permanganationer i surt miljø. Ligningen er (ubalansert):



Permanganatløsningen hadde konsentrasjon 0,0200 M, og forbruket var 17,20 mL.

- Balanser reaksjonsligningene (I) – (III).
- Beregn masseprosent av krom i legeringen.

I det andre forsøket ble et volum på 200 mL av den opprinnelige løsningen elektrolysert.

- Beregn den samlede massen av sølv og kobber i porsjonen av løsning som ble elektrolysert. (Hvis du ikke har noe svar i b), bruk at det er 10 % Cr i legeringen.)

Elektrolysen skjedde med strømstyrke 2 A. Etter 785 sekunder var alle metallioner i løsningen redusert.

- d) Skriv reaksjonsligninger for reduksjon av hvert av metallene i løsningen.
- e) Still opp en ligning som viser den totale mengden elektroner som går med til reduksjonen av de tre metallene.
- f) Beregn massen av hvert enkelt metall i elektrolysen og sammensetningen av legeringen. Til denne siste beregningen trenger du følgende ligninger som viser sammenheng mellom total ladning (Q , måles i enheten Coulomb [C]. 1 Coulomb er det samme som 1 amperesekund), strømstyrke (I), tid (t), antal mol elektroner (n) og Faradays konstant ($F = 96485 \text{ C/mol}$):

$$Q = I \cdot t = n \cdot F$$

Oppgave 5 (10 poeng)

Kjelestein (se bildet ved siden av) er en hard, hvit utfelling som dannes i rør eller kokeredskaper når vannet som brukes er kalkrikt. Det øker korrosjon, tetter rør, og virker varmeisolerende, slik at det fører til langsommere oppvarming, og dermed høyere energiforbruk.



Kjemisk sett er kjelestein kalsiumkarbonat.

- a) Rent, friskt vann inneholder alltid noen HCO_3^- -ioner. Forklar hvorfor.

I områder med kalkrikt jordsmonn vil det være oppløst kalsiumioner i vannet. Forbindelsen $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ er moderat vannløselig, og mer løselig enn kalsiumkarbonat. Forklaringen på at kjelestein dannes ved oppvarming av kalkrikt vann, bygger på at følgende reaksjon skjer når vannet varmes (reaksjonen er en likevekt):



- b) Bruk le Chateliers prinsipp og forklar at denne reaksjonen kan føre til at **tykke lag** av kjelestein dannes.
- c) Fører oppvarming av kalkrikt vann til endring i vannets alkalinitet? Begrunn/forklar. Når rent vann er mettet med CO_2 ved $\text{pH} = 6,85$, er total mengde oppløst CO_2 (summen H_2CO_3 og HCO_3^-) lik $0,03 \text{ mol/L}$. (Mengden fritt CO_3^{2-} er neglisjerbar)
- d) Vis at da er konsentrasjonen av HCO_3^- tre ganger større enn konsentrasjonen av H_2CO_3 .
- e) Hvilken vei er bufferen "svakest", mot den sure eller basiske siden?
- f) Hva er bufferkapasiteten (målt i mol/L) til dette vannet?

Oppgave 6 (5 poeng)

20 gram kaliumsulfat, K_2SO_4 , ble løst i 150 mL vann. Så ble løsningen elektrolysert. Etter avsluttet elektrolyse var masseprosent av kaliumsulfat i løsningen 15 %.

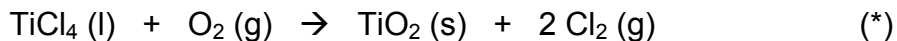
a) Skriv reaksjonsligninger for elektrodereaksjonene og den samlede reaksjonsligningen for elektrolysen

Gassene ble samlet opp og volum målt ved 0 °C, 1 atm. Vannets tetthet er 1 g/mL.

b) Beregn volumet av hydrogengass og oksyngengass som dannes.

Oppgave 7 (12 poeng)

Titantetraklorid er en viktig reaktant i uorganisk materialsyntese, spesielt til syntese av rent titan, titanoksider og titannitrider. Titantetraklorid er en flyktig forbindelse, og kan reagere med oksyngengass i lufta i henhold til følgende likning:



I syntese av titantetraklorid reageres vanligvis ilmenitt ($FeTiO_3$) med kloridgass og karbon og det dannes blant annet $FeCl_3(s)$ og en luktfri, giftig og kvelende gass.

a) Skriv balansert ligning for reaksjonen mellom ilmenitt, kloridgass og karbon.

Gitt følgende termodynamiske data (dannelsesentalpi, ΔH_f°) for reaktanter og produkter i reaksjonen (*) nevnt over: [Dannelsesentalpi er entalpiforandringen knyttet til å danne forbindelsen fra de rene grunnstoffer i sin naturlige tilstand]

Forbindelse	ΔH_f° (298 K)
$TiCl_4(l)$	-804,16 kJ/mol
$O_2(g)$	0 kJ/mol (per definisjon)
$TiO_2(s)$	-944,7 kJ/mol
$Cl_2(g)$	0 kJ/mol (per definisjon)

b) Avgjør om reaksjonen er endoterm eller eksoterm, og forklar hvorfor

Som nevnt er også titantetraklorid en god reaktant for å danne elementært titan. Dette skjer i en redoksreaksjon med magnesiummetall, og kalles Krollprosessen.

c) Foreslå reaksjonsligning for reaksjonen mellom magnesium og titantetraklorid for å danne elementært titan.

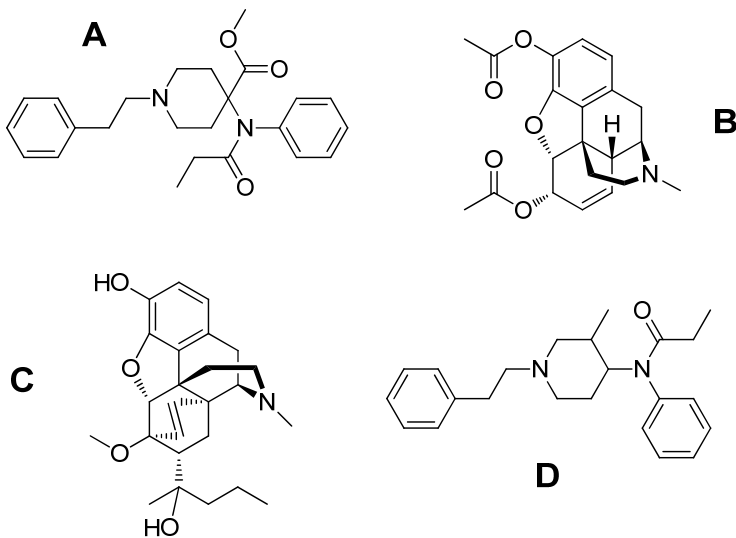
Gitt følgende termodynamiske data for de involverte forbindelser ved 298K:

Forbindelse	ΔS° (298 K)	ΔH_f° (298 K)
$TiCl_4(l)$	221,93 J/(K mol)	-804,16 kJ/mol
$Mg(s)$	32,7 J/(K mol)	-
$MgCl_2(s)$	233,40 J/(K mol)	-641,80 kJ/mol
$Ti(s)$	30,7 J/(K mol)	-

d) Er Krollprosessen spontan ved romtemperatur (298 K)? Begrunn svaret

Oppgave 8 (7 poeng)

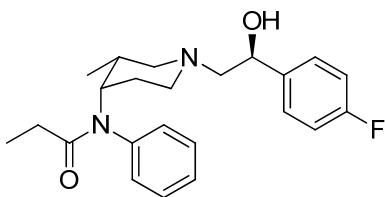
Carfentanil (Wildnil[®]) og etorfin (Immobilon[®]) er to uhyre sterke opioider med en smertestillende og bedøvende effekt som er opptil flere tusen ganger sterkere enn morfin. De brukes begge til å bedøve store dyr som okser, neshorn og elefanter. Heroin er et derivat av morfin som er flere ganger sterkere enn dette og som kjent sterkt vanedannende. Mefentanyl er et uhyre sterkt narkotikum (av samme styrke som carfentanil og etorfin) som av og til selges stekt fortynnet som et heroinsubstitutt og som har vært årsak til mange overdosedødsfall. Alle de fire omtalte stoffene er avbildet nedenfor, representert gjennom deres kjemiske struktur (merket **A-D**).



a) Finn ut hvilken forbindelse som strukturene **A – D** representerer ut fra følgende opplysninger om forbindelsenes stereokjemi:

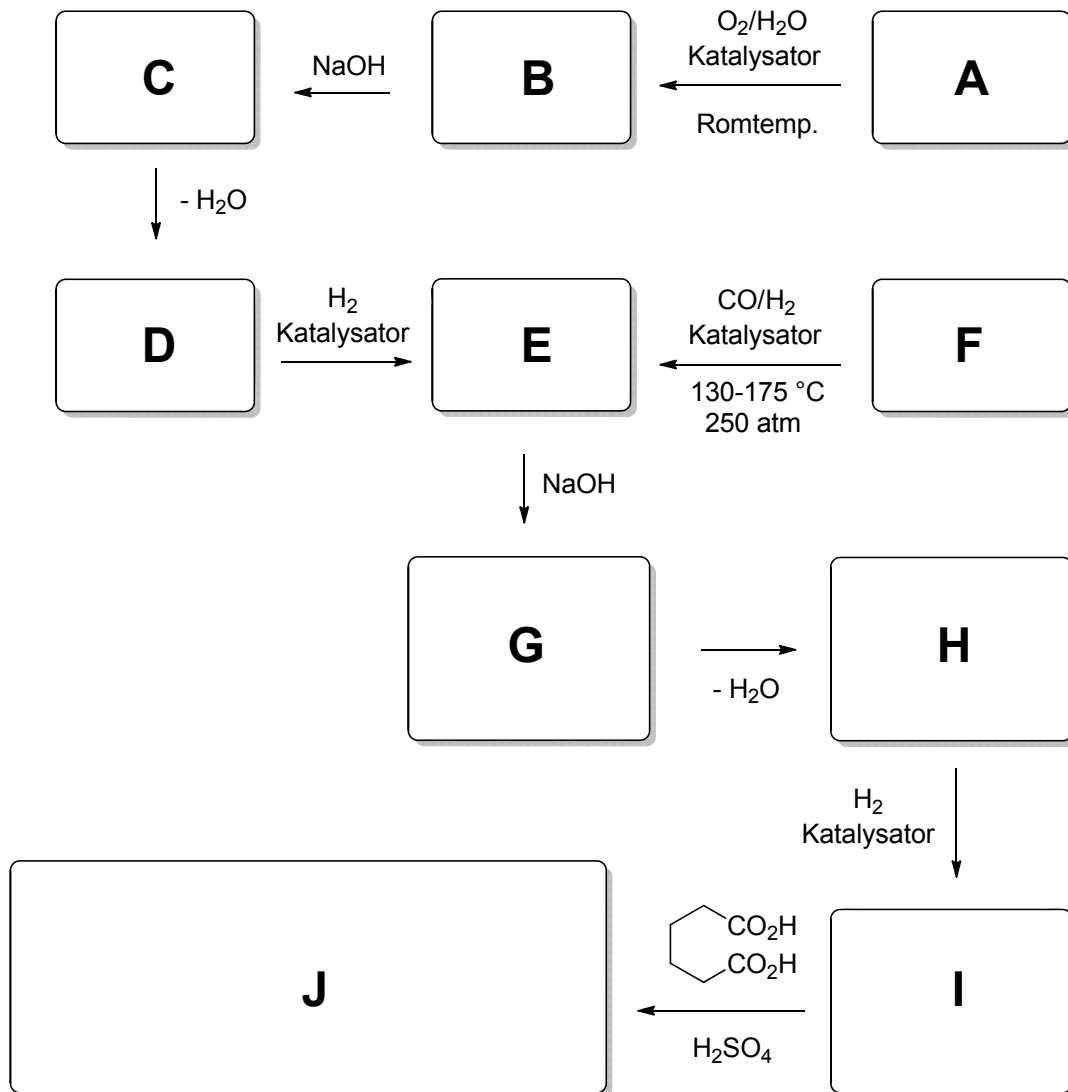
- Mefentanyl inneholder to kirale sentra (produseres som en blanding av flere stereoisomere).
- Carfentanil er en akiral forbindelse.
- Etorfin og heroin er strukturelt beslektede, men etorfin inneholder flere kirale sentra enn heroin.

b) Det sterkeste kjente opioid er vist nedenfor. Det er hele 18 000 ganger sterkere enn morfin. Tegn av molekylet og tegn ring rundt eventuelle kirale sentra.

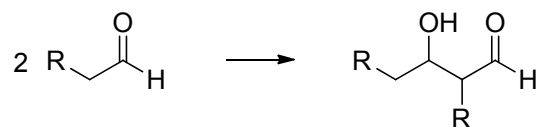


Oppgave 9 (10 poeng)

DEHA (engelsk forkortelse for *diethylhexyl adipate*) er en ester mellom adipinsyre (heksandisyre) og 2-etylheksan-1-ol. Den har utbredt anvendelse som bl.a. mykner i plaststoffer. Det er et viktig produkt som lages på industriell skala etter metoder i skjemaet nedenfor. Denne oppgaven går ut på å identifisere den kjemiske strukturen til stoffene **A – J** ved hjelp av skjemaene og opplysningene gitt nedenfor.



HINT: En reaksjon du trenger 2 ganger, men antagelig ikke kjenner, er en såkalt aldolreaksjon. Den gir følgende resultat:



(R er her en vilkårlig alkylsubstituent)

Forts. neste side

Utgangsstoffet for produksjon av DEHA er aldehydet **E**. Det kan lages fra det enkle alkenet **A** (umettet forbindelse). **A** kan danne **B** som vist, men **B** kan også fås ved varsom oksidasjon av etanol. Ved behandling med en base som NaOH vil **B** danne **C**, et aldolprodukt som raskt eliminerer vann og danner **D** (C_4H_6O). Reduksjon av **D** med hydrogen gir **E**. I dag lages gjerne **E** direkte fra alkenet **F** gjennom en såkalt hydroformylering (addisjon av formylgruppen CHO og et hydrogen til et alken). Behandles **E** med en base som NaOH dannes aldolproduktet **G** som igjen raskt danner forbindelsen **H** gjennom avspaltning av vann. Reduksjon av **H** med hydrogen (under bestemte betingelser) gir **I**, en forbindelse som kan reagere med adipinsyre og danne **J** (DEHA).

a) Hvilke nummer i skjemaet nedenfor representerer stoffene **A – J**? (Gi både nummeret og strukturen i besvarelsen din)

